

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-225714

(43)Date of publication of application : 03.09.1996

(51)Int.Cl.

C08L 63/00
C07F 9/6581
C07F 9/6593
C08K 5/5357
C08L 79/00
C08L101/00
C09K 21/06

(21)Application number : 07-255286

(71)Applicant : MINNESOTA MINING & MFG CO
<3M>

(22)Date of filing : 02.10.1995

(72)Inventor : COGGIO WILLIAM D
SCHULTZ WILLIAM J
NGO DENNIS C
WAID ROBERT D
JUVIN-PEDRETTI VALERIE M P

(30)Priority

Priority number : 94 320070 Priority date : 07.10.1994 Priority country : US

(54) FLAME RETARDANT THERMOSETTABLE RESIN COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide thermosettable resin compositions which form a flame retardant network by setting.

SOLUTION: Thermosettable compositions comprise (a) one or more of thermosettable resins selected from the group consisting of epoxy, N,N'- bismaleimide, and cyanate ester monomers and prepolymers, (b) one or more of curatives, hardeners, and optionally catalysts, and (c) an effective amount of at least one non-functional cyclophosphazene flame retardant containing aryloxy group substitution to render said resin composition, when cured.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 02.10.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平8-225714

(43)公開日 平成8年(1996)9月3日

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
C 0 8 L 63/00	NHN		C 0 8 L 63/00	NHN
C 0 7 F 9/6581		9450-4H	C 0 7 F 9/6581	
9/6593		9450-4H	9/6593	
C 0 8 K 5/5357	KCC		C 0 8 K 5/5357	KCC
C 0 8 L 79/00	LQZ		C 0 8 L 79/00	LQZ

審査請求 未請求 請求項の数1 OL (全 27 頁) 最終頁に続く

(21)出願番号 特願平7-255286

(22)出願日 平成7年(1995)10月2日

(31)優先権主張番号 3 2 0 0 7 0

(32)優先日 1994年10月7日

(33)優先権主張国 米国(US)

(71)出願人 590000422

ミネソタ マイニング アンド マニュフ
ァクチャリング カンパニー
アメリカ合衆国, ミネソタ 55144-1000,
セント ポール, スリーエム センター
(番地なし)

(72)発明者 ウィリアム・ドミニク・コッジオ
アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セ
ント・ポール, スリーエム・センター (番
地の表示なし)

(74)代理人 弁理士 青山 葆 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 難燃性熱硬化性樹脂組成物

(57)【要約】

【課題】 本発明により、硬化して難燃性網目となる熱硬化性樹脂組成物を提供する。

【解決手段】 本発明は、(a)エポキシ、N,N'-ビスマレイミド、およびシアネートエステルモノマーおよびブレポリマーから成る群から選択される1つ以上の熱硬化性樹脂、(b)熱硬化性樹脂用の有効量の1つ以上の硬化剤(curative)、固化剤(Hardener)および要すれば触媒、および(c)該樹脂組成物を硬化時に難燃性とするのに有効量の、アリール基置換を含む少なくとも1つの非官能性シクロホスファゼン難燃剤、を含有する熱硬化性組成物に関する。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 (a)エポキシ、N,N'-ビスマレイミド、およびシアネートエステルモノマーおよびプレポリマーから成る群から選択される1つ以上の熱硬化性樹脂、(b)熱硬化性樹脂用の1つ以上の硬化剤(curative)、固化剤(Hardener)、および要すれば触媒の有効量、および(c)該樹脂組成物を硬化時に難燃性とするための、アリアル基置換を含む少なくとも1つの非官能性シクロホスファゼン難燃剤の有効量、を含有する熱硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、硬化して難燃性網目となる熱硬化性樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来技術】熱硬化性樹脂は構造用接着剤、および電気、建築および航空宇宙の用途に用いられる有用な複合材料での使用が公知である。しかし、これら熱硬化性樹脂から製造した物品は燃焼し易く、その特徴によりその用途を大きく限定する。

【0003】合成樹脂に添加してそれに難燃性を付与する多くの材料が提案されている。好適な難燃剤を選択するのに様々な考慮がなされるべきである。熱硬化性樹脂はしばしば不利な条件(例えば、高温、高湿度または高応力条件)下で用いる必要があるため、難燃剤はその樹脂の物理特性を大きく低下させてはならない。また、その難燃剤は不活性であり、工程中または使用条件下で劣化しないことが望ましい。高温、高湿度または高応力条件での樹脂網目内の難燃剤の早期劣化により、突発的マトリックス破壊を開始し得る。加えて、その難燃剤は工程のパラメーターを妨害すべきではない。例えば、樹脂の早期硬化を起こす難燃剤は非常に望ましくない。

【0004】多くの従来の用途、例えば織物処理剤、表面被膜または低性能接着剤に用いられる化学難燃剤は、熱硬化性樹脂に用いられる場合、多くの欠点を有する。例えば、鉱物充填材、例えば水酸化マグネシウム(Mg(OH)₂)、アルミニウム三水和物(ATH)、およびポリ(磷酸アルミニウム)を通常、塗料または補強接着剤用の難燃剤として用いる。しかし、そのような粒状難燃剤は、高温使用用の熱硬化性樹脂に用いる場合には不適当である。これら鉱物充填材は、熱硬化性樹脂に十分な難燃性を付与するのに、しばしば充填量25~40重量%を必要とする。これらの高充填量では、分散鉱物充填材が重要な特性、例えば吸湿量(moisture uptake)、加工性(ductility)および樹脂強度に悪影響を与える。更に、鉱物充填材の熱硬化性樹脂との非相溶性は加工性、例えば粘度を低下させる。加えて、鉱物充填材は一般に、熱硬化性樹脂を繊維網目、例えばカーボンまたはガラス繊維に射出する樹脂トランスファー成形(RTM)による複合材料の製造には適さない。RTMにより複合物品を製造する場合、その複合繊維は分散難燃剤を取り除き、また難燃剤の均

一分布を妨害し、その有効性を低減する。

【0005】前述の鉱物充填材とは異なって、赤リンは特殊な難燃剤であり、低充填量で有効である。しかし、赤リンはエポキシ樹脂網目への使用に限定される。赤リンをその他の樹脂に分散させようとする試みは、不均一であるかまたは美的魅力のない粒子分散体を有する物品という結果になる。更に、鉱物充填材と同様に、赤リンは硬化樹脂の強度を低下させる。加えて、その粒径のため赤リンは、RTMにより複合物品を製造するのに使用する場合に、複合繊維により取り除かれる。

【0006】鉱物充填材に関する加工および高充填の問題を克服するため、様々な種類の溶融加工性化学難燃剤が開発されてきた。一般に、これら化学難燃剤はアルキルまたはアリアルリン酸エステルおよびオルガノハロゲン化合物、例えば臭素化エポキシ類を含む。これら材料を含有する樹脂は、分散充填材を有するものより容易に加工される。しかし、適当な難燃性を付与するのに難燃剤充填量15~30重量%が通常必要であり、これら難燃剤は高性能複合材系に必要な熱安定性および加水分解安定性が不足する傾向にある。ある一定のリン酸エステルは改良された熱安定性および加水分解安定性を有するが、これら材料はなお樹脂を用いる物品の上限温度が低下するような程度まで可塑化する傾向にある。オルガノハロゲン化合物、例えばデカブプロモビフェニルは通常、より高い水分安定性を示すが、熱安定性は不足する。更に、燃焼時に、オルガノハロゲン化合物が毒性および腐食性のヒドロハロゲンガスを放出する。結果として、ハロゲン化合物の使用は、環境および健康の懸念のため、ますます詳細な調査が行われるようになってきている。ヨシオカ(Yoshio ka)の英国特許第1,487,632号は、更にこれらの点を確証し、機能性アリアルホスフェートフェニルアミドの使用によりこれらの論争を呼んでいる。更に、従来の難燃剤の議論が、マーセル・デッカー(Marcel Dekker)のハンドブック・オブ・オルガノホスホラス・ケミストリー(H andbook of Organophosphorus Chemistry)、Engel, R., 第14章、(1992年); J.グリーン(Green)のジャーナル・オブ・ファイヤー・サイエンス(Journal of Fire Science)、第10巻、第471頁、(1992年); およびフリッツ(Fritz)等のアングヴァント・マクロモレキュラー・ケミー(Angewandte Makromolekulare Chemie)、第198巻、51頁(1992年); に開示されている。

【0007】また、ホスホニトリルまたはホスファゼン化合物が、熱硬化性材料を含む合成樹脂への添加剤として開示されており、それらを難燃剤とする。たいてい、これらホスファゼンは合成樹脂と反応し、その樹脂網目と共有結合し得る官能基により置換されていた。

【0008】しかし一般に、官能基性ホスファゼンの樹脂への導入により、その樹脂網目を熱または加水分解による劣化を受けやすいものとする。その他の主な欠点は、官能基性材料が加工性パラメーター、例えば樹脂粘

度および樹脂ポットライフに悪影響を与えることである。

【0009】難燃剤としての非官能基置換シクロホスファゼン類の使用も特定の用途で公知である。例えば、米国特許第3,865,783号には、ポリエステル類の難燃剤としてのヘキサフェノキシシクロトリホスファゼンの使用が開示されており、それは繊維の溶融紡績に用いられている。米国特許第4,405,738号には、繊維の溶融紡績に用いられるポリエステル類の難燃添加剤としてのシクロトリ(またはテトラ)ホスファゼンの使用が開示されている。米国特許第4,496,685号には、アルファシアノアクリレートモノマーおよびUV安定剤としてのフェノキシホスファゼンを含むホスファゼン化合物を含有する接着剤組成物が開示されている。特開昭61-128085号公開には、半導体および他の電気回路部品を封止するのに用いるエポキシ樹脂組成物が開示されている。その組成物には、他の特性、例えば耐湿性を犠牲にすることなくエポキシ樹脂の硬化時に生じる熱膨張による応力を低減する特定のホスファゼン化合物が開示されている。耐熱性架橋マトリックスポリマー、難燃性および耐熱性の作動液および潤滑剤、および不妊化殺虫剤へのホスファゼン類の使用の一般的議論がケミカル・アンド・エンジニアリング・ニュース(Chemical and Engineering News)66~81頁の1968年4月22日の論文に開示されている。

【0010】また、2種以上の難燃剤を単一系に組合せて、相反する、共同的または付加的作用を付与することが開示されている(エンシクロペディア・オブ・ポリマー・サイエンス・アンド・エンジニアリング(Encyclopedia of Polymer Science and Engineering)、第7巻、182頁(1987年)。相反する作用は、異なる種類の難燃剤が添加剤種類から期待されるほど有効ではない場合に生じる。共同作用は、2種以上の難燃添加剤の組合せにより、単一の添加剤種類から期待されるものを越えて、難燃性を改善する場合に存在する。真の共同作用の公知の例は、ハロゲン化物質と酸化アンチモンの組合せに見られる。真の共同作用は比較的稀である(共同作用の更なる議論に関して、W.C.クリラ(Kuryla)、A.J.パパ(Papa)のフレーム・リターダンシー・オブ・ポリメリック・マテリアルズ(F1ame Retardancy of Polymeric Materials)、第4巻、109頁(1978年)に開示されている)。最も一般的には、2種の異なる種類の難燃剤は付加的に改良された性能を示す。

【0011】例えば、リン含有難燃剤は、セルロースポリマー中の窒素含有物質と組合せた場合、共同的性能を示す。その他の種類のポリマーでは、リンをベースとした難燃剤の有効性は、リン原子と窒素原子の全体比に影響される。難燃性を促進するリンおよび窒素源を組合せる材料の例は当業者には一般的であり；特に、これらの種類の材料はしばしば組合わされて膨張性化合物を生成し、それは燃焼中にガスを排して付着性炭の物理的難燃

剤バリアを生成する。そのような材料は、米国特許第5,225,643号に開示され、リンの酸素酸の部分塩により塩化した2,4,6-トリアミノ-1,3,5-トリアジンの誘導体を添加することにより熱可塑性ポリマーを難燃性とする。誘導酸化ホスフィンおよび1,3,5-トリアジンの交互の繰り返し単位から成るポリマーが、米国特許第5,158,999号に開示されており、それは熱可塑性材料に難燃性を付与するが膨張しない。

【0012】性能特性の損失なしに難燃剤を付与する進んだ複合材料用の難燃添加剤を開発する重大な要求があることが、上記議論から明かとなる。現在まで、複合物特性に最小の影響しか与えずに、適当な難燃性および加工の容易性を付与し得る難燃添加剤はない。

【0013】

【課題を解決するための手段】本発明により、熱安定性および加水分解安定性および良好な機械特性を維持しながら、従来の技術により加工し得、優れた難燃性を有する組成物に硬化し得る熱硬化性樹脂組成物を提供する。その組成物には、1種以上の熱硬化性樹脂、1種以上の硬化剤、固化剤、および要すれば触媒、および有効量の1種以上の非官能基性シクロホスファゼン類を含有する。好ましくは、その熱硬化性樹脂組成物には：

(a) 1種以上の熱硬化性樹脂、(b)その熱硬化性樹脂の硬化に十分な量の、その熱硬化性樹脂の硬化用の1種以上の硬化剤、固化剤、および要すれば触媒、および(c)硬化時にその樹脂組成物を難燃性とするのに有効量の、アリールオキシ基置換を有する少なくとも1種の非官能基性シクロホスファゼン、を含有する。

【0014】また、本発明は、上記の成分(a)、(b)および(c)を用意し、混合し、その混合物を硬化して難燃性樹脂とする工程から成る、熱硬化性組成物を難燃性とする方法を提供する。

【0015】本明細書中で用いられる「難燃剤」および「非官能基性」の語は、以下のように定義する。本明細書中で用いられる「難燃剤」の語により、本発明の組成物が硬化時に、難燃剤を用いずに調製した同一組成物より耐燃焼性であることを表す。実施例11、12および21には難燃性を決定するのに有用な燃焼試験方法を示す。実際には、難燃性試験は特定用途での要求、またはいくつかの場合、規制局により定められてる。材料の難燃性を決定する多くの試験が公知である。例えば、オキシゲン・インデックス(Oxygen Index)、ASTM D-635(水平)およびU.L.94テスト(Tests)が、ポリマーの燃焼性を評価するのにしばしば用いられる。本発明の組成物の難燃性を決定するのに、これら試験のどれを用いてもよい。「非官能基性」の語により、シクロホスファゼンが樹脂網目と共有結合していないことを表す。シクロホスファゼンがその樹脂系の重合に不活性であるため、それは、重要な性能特性、例えば弾性率、熱安定性、誘電特性、破壊靱性、吸湿量または接着性に悪影響を与えずに、硬化樹脂

5

に難燃性を付与する。加えて、シクロホスファゼンは、例えば樹脂の早期硬化を起こすことまたは不当に樹脂粘度が増大することにより、その樹脂系の加工特性に悪影響を与えない。更に、シクロホスファゼンの加工性および相溶性または溶解性は、置換基の性質を制御することにより調節され得る。これは、加工性または性能要求に適合するように樹脂系を設計することに、大きな融通性を与える。例えば、シクロホスファゼンは、樹脂のガラス転移温度の維持を容易にする溶解性を有するように調節されてもよい。

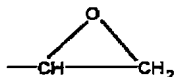
【0016】樹脂

本発明の組成物の成分として使用され得る熱硬化性樹脂は、エポキシ、N,N'-ビスマレイミド、シアネートエステルモノマーおよびプレポリマーおよびそれらの混合物であり、それらは好ましくは従来の方法、例えば熱的にまたは放射線、例えばUVまたは電子ビームにより、触媒を用いてまたは用いずに、室温またはそれ以上で硬化され得る。

【0017】1. エポキシ

本発明の組成物に用いられ得るエポキシモノマーおよびプレポリマーには、当業者に公知のものを含む。それらは、少なくとも1つの直鎖または分岐状の脂肪族、脂環式または芳香族構造、および1つ以上のエポキシ基、例えば：

【化1】



を含む化合物である。最も好ましいエポキシ化合物は、多価フェノールのポリグリシジルエーテル、芳香族カルボン酸のグリシジルエーテル、N-グリシジルアミノベンゼン、およびグリシジルアミノ-グリシジルオキシベンゼンを含む芳香族ポリエポキシドである。

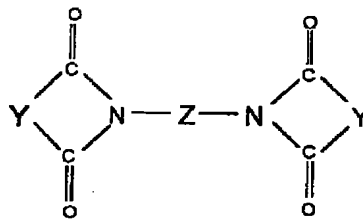
【0018】本発明の熱硬化性樹脂組成物に有用なエポキシ類の例が、ケミストリー・アンド・テクノロジー (Chemistry and Technology)、「エポキシ・レジンズ (Epoxy Resins)」、マーセル・デッカー (Marcel Dekker)、第2版、ニューヨーク (New York) (1988年4月) および米国特許第4,882,370号に開示されている。エポキシ樹脂用の硬化剤、固化剤および触媒もまた、これら同様の文献に開示されている。

【0019】2. N,N'-ビスマレイミド

本発明の組成物に用いられ得るN,N'-ビスマレイミドモノマーおよびプレポリマーもまた公知であり、それらの多くは市販されている。その化合物は以下の一般式：

【化2】

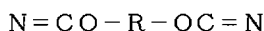
6



(式中、Yは、少なくとも2個、好ましくは2~6個の炭素原子および炭素-炭素二重結合を含有する2価の基を表し；Zは、炭素原子少なくとも2個、一般的には20個以下を含有する2価の脂肪族、脂環式、芳香族または複素環式基である。)を有する。本発明およびそれらの調製方法に有用なN,N'-ビスマレイミド類が、米国特許第3,562,223号、同3,627,780号、同4,468,497号、同4,946,908号、同4,100,140号および同3,839,358号に開示されている。N,N'-ビスマレイミド用の硬化剤、固化剤および触媒もまた、これら同様の文献に開示されている。

【0020】3. シアネートエステル

本発明の組成物に用いられ得るシアネートエステルモノマーおよびプレポリマーには、公知のものを含む。ジシアネートエステルは以下の一般式：



(式中、Rは、少なくとも1種の芳香族部分、例えばベンゼン、ナフタレン、アントラセン、フェナントレン等を含み、合計40個以下の炭素原子を含有する2価の芳香族炭化水素残基であり、その芳香族部分を含む。例えば、ビスフェノールAのジシアネートエステルは、そのシアネートエステル基がベンゼン環のパニ位置で攻撃され、本発明用の有用な化合物の1つである。

【0021】有用なシアネートエステル材料およびこれら材料用の硬化剤、固化剤および触媒の例が、米国特許第4,608,434号に開示されている。有用なビスマレイミド/シアネートエステルの組合せが、米国特許第4,769,440号および同4,820,797号に開示されている。

【0022】本発明に有用な市販のシアネートエステル類には：チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から市販のシアネートエステルAroCyTM B10、AroCyTM L10およびRTXTM -366；ダウ・ケミカル (Dow Chemical) 社から市販のジシクロペンタジエンのポリフェノール付加物のポリシアネートエステルXU71787；およびミツビシ・ガス・ケミカル (Mitsubishi Gas Chemical) 社から市販の4,4'-メチレンジアニリンビスマレイミド10重量%を含有するビスフェノールAジシアネートエステルのプレポリマー、BT2160樹脂；が挙げられる。

【0023】その他の樹脂の組合せ、例えばビスマレイミド/エポキシ、シアネートエステル/エポキシ、およびビスマレイミド/エポキシ/シアネートエステルもまた本発明に有用である。

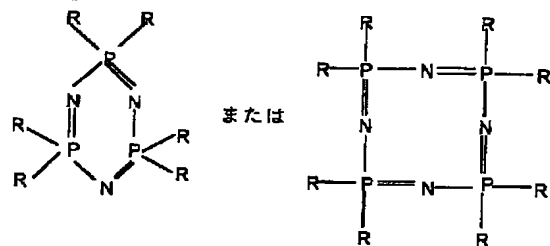
【0024】非官能基性シクロホスファゼン

本発明の組成物のシクロホスファゼンは、樹脂網目と共有結合していない。加えて、それはアリールオキシ基、例えばフェノキシまたは置換アリールオキシ基で置換されている。そのシクロホスファゼンは、熱硬化性樹脂組成物に難燃性を付与するのに有効な量のリンおよび窒素を提供すると考えられている。その樹脂に用いられるシクロホスファゼン量は、用いた難燃剤および樹脂系により変化させられ得る。一般に、樹脂中に存在するシクロホスファゼン量は、樹脂100重量部に対してシクロホスファゼン少なくとも3重量部であるのが望ましい。更に別の難燃剤を用いる場合、シクロホスファゼン量は3重量部以下である。樹脂中に存在するシクロホスファゼン量の上限は、本発明には重要ではないが、いくつかの樹脂網目中での高シクロホスファゼン充填量では、その他のパラメーター(例えばガラス転移温度、 T_g)は悪影響を受ける。好ましいシクロホスファゼン量の上限は、樹脂100重量部に対して約50重量部、より好ましくは40重量部である。

【0025】本発明のシクロホスファゼン中に存在するアリールオキシ置換量、樹脂の熱安定性および吸湿量に影響を与える。作業用途、例えば高温で、または攻撃的環境で使用または加工される樹脂に対して、アリールオキシ置換量は50%以上、より好ましくは100%であることが好ましい。しかし、いくつかの用途では、特に残存置換基で OCH_2R_f のタイプのフッ素化アルコキシである場合には、アリールオキシ置換量50%以下で良好な性能が達成され得る。

【0026】そのシクロホスファゼンは、トリマー、テトラマーまたは高級環状であってもよい。好ましくは、そのシクロホスファゼンは、それぞれ以下の一般式：

【化3】



(式中、Rは、 R^1 、 XR^1 および OCH_2R_f から成る群から選択される。 R^1 は、1~12個の炭素原子を有する直鎖状または分岐状アルキル；5~6個の炭素原子を有するシクロアルキル；および置換および非置換アリール；から成る群から選択される。Xは、酸素、硫黄および NR^2 から成る群から選択され、Nは窒素であり、 R^2 は1~4個の炭素原子を有するアルキルである。Xが酸素である場合、2つの R^1 は共有結合して、1,8-ナフタレンジイル、4,5-ナフタレンジイルおよび2,2'-ビスフェニレンから成る群から選択される2価の基を形成する。 R_f は、2~20個の炭素原子および5個以下のエー

テル酸素原子を有するポリフルオロ脂肪族基である。好ましくは、R_fは、構造 OCH_2CF_3 または $\text{OCH}_2\text{CF}_2\text{OCF}_3$ を有するポリフルオロアルコキシドである。また、3個以下のR基が上記 R^1 、または XR^1 (Xが酸素であり、 R^1 が直鎖状または分岐状アルキルである)から成ることが必要である。)を有するトリマーまたはテトラマーである。

【0027】シクロホスファゼン類を実施例に記載のように調製する。アリールオキシシクロホスファゼンの物理特性は容易に制御され得る。一般に、オルソまたはパラ置換を有する単一置換基アリールオキシシクロホスファゼンは通常、そのアリールオキシ側基の性質とは異なる融点を有する固体として単離され得る。即ち、ヘキサキス(4-フェニルフェノキシ)-シクロトリホスファゼンは融点201°Cを有するのに対して、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼンは融点105°Cを有する。アリールオキシ基がメタ位置で置換されている場合、その融点はかなり低く、たいていメタ置換フェノキシシクロトリホスファゼンは室温で液状である。更に、そのシクロホスファゼン類は合成されてアリールオキシ側基の組合せ、例えばトリス(フェノキシ)-トリス(m-トリフルオロメチルフェノキシ)-シクロトリホスファゼンを導入する。これは一般に、共置換基(co-substituent)または混合置換基アリールオキシ基置換として表される。そのような化合物の合成に求核原子の逐次付加を含む場合、最終構造は実際、異なる置換生成物の分布であり、例えば $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_{6-x}(\text{OC}_6\text{H}_4-\text{CF}_3-m)_x$ (式中、mはメタ異性体位置を表し、xは0~6の整数である。)で表される。その結果、耐凝固性を有する傾向があり、有効に2種の異なる単一置換難燃剤の平均である相溶性を有する生成物を得る。従って、難燃剤の加工性および相溶性または溶解性は、そのシクロホスファゼンの置換性を制御することにより調節され得る。例えば、そのシクロホスファゼンは樹脂と融和性を有し、硬化による相分離も起こさないように設計され得る。これにより、硬化樹脂のガラス転移温度の保持を容易なものとし得る。更に、非官能性側基は難燃剤の有効性に重大な影響は与えないと考えられる。また、2種以上のシクロホスファゼン類を物理的に混合して、得られる難燃剤の加工性および相溶性を調節することが可能である。その混合物には、例えば同一または異なるトリマー、テトラマーおよび/または高級環状シクロホスファゼン類を含有してもよい。

【0028】用途の提示

本発明の熱硬化性組成物は、樹脂の含浸、ラミネートまたは成形に用いるのに好適である。それらは、シーラント、絶縁材料および接着剤、特に半導体およびその他の電子回路部品用のシーラントとして使用され得る。その組成物は電子工業で用いられて、電子部品を回路版に結合してもよい。また、その組成物は回路版自体を製造す

るのに用いてもよい。それらは特に、宇宙時代の強化複合構造物製造用のプリプレグの使用に好適である。

【0029】本発明の熱硬化性樹脂組成物は、プリプレグの製造

織物または不織ウェブ、フィラメント、ロービングまたはプリプレグの製造に用いるそれに類するものに含浸するのに使用され得る。そのようなプリプレグに使用され得る繊維には、有機および無機繊維、例えばガラス繊維、炭素またはグラファイト繊維、セラミック繊維、ホウ素繊維、炭化ケイ素繊維、ポリイミド繊維等、およびそれらの混合物を含む。本発明の熱硬化性組成物はまた、例えばポリオレフィン類、ポリエステル類、ポリイミド類等のような有機材料、および無機材料、例えばセラミック、銅、ニッケルおよび金を含む、有機および無機材料の織物または不織ウェブ、フィルムおよびホイルを含む様々な基材を被覆するのに使用され得る。

【0030】本発明の組成物はまた、硬化組成物の特性を改質する添加剤を含有する。使用され得る添加剤には、不活性充填材、顔料および染料を含む。添加剤の特殊な例には、セラミック、ガラス、ホウ素または炭素を含むチョップトファイバー；カオリン、白亜、シリカ、酸化アンチモン、酸化チタンまたはカーボンを含む無機粉末；および、ガラス、セラミックまたは金属を含む固体微小球または中空マイクロバルーン；を含む。また、本発明の組成物は、強化剤およびその他の添加剤を用いて改質され、構造接着剤としての使用に好適な組成物としてもよい。

【0031】本発明の熱硬化性組成物を、硬化剤、固化剤および要すれば触媒、および改質添加剤を、その熱硬化性樹脂が液状である温度、一般に約30~150°Cで熱硬化性樹脂に混合することにより調製する。その混合は、一般に常套の高剪断混合装置、例えばブラネタリーミキサー、ニーダー、真空ミキサー、ボールミル、ペイントミルまたは高速混合機により行われる。次いで、その樹脂を通常は型に注ぎ硬化させる。

【0032】また、本発明には、他の付加的難燃剤の非官能基性シクロホスファゼンを含む熱硬化性樹脂への導入を含む。その付加的難燃剤は非官能基性シクロホスファゼンと組合せて働き、樹脂の難燃性を付加的または共同的に改良する。付加的難燃剤を用いる1つの有用性は、難燃材料の必要量を低減し得ることである。これにより、低下したコストで樹脂物理特性を改善し得る。例えば、熱硬化性樹脂がエポキシ材料をベースとする場合、窒素含有複素環式材料を含むことが可能であり、それらはそれら自体により難燃性を有する。複素環式材料には窒素含有エポキシ類、例えばアラルダイト(Araldite[®])PT 810およびアラルダイト(Araldite[®])XU AY 238 エポキシ類を含み、両者はチバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から市販されている。その他の複素環式材料には、トリアジン含有材料、例えばトリクロロトリアジン；トリ-

イソシアヌレート材料、例えばメラミンイソシアヌレート；およびシアネートエステル類から誘導される材料；を含む。

【0033】本発明の目的および有用性を以下の実施例により更に説明するが、これらの実施例に列挙される特定材料およびそれらの量は、その他の条件および詳細と同様、本発明を不当に限定するものと解されるべきではない。実施例中、表示しない限り、全ての部数および百分率は重量により、温度は摂氏度である。

【0034】

【実施例】

実験方法

シクロホスファゼンの合成

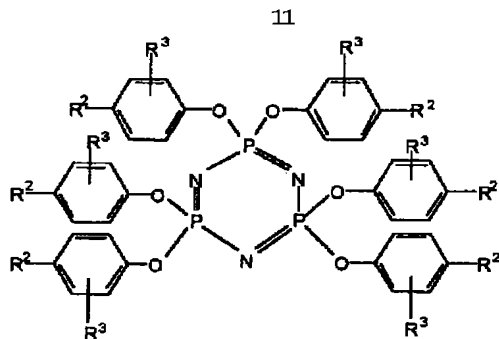
これら実施例に記載のシクロホスファゼンを、化学合成業者に公知の常套の方法により調製した。一般に、非官能基性、アリールオキシシクロホスファゼンは非置換または置換フェノールのヘキサクロシクロトリホスファゼンおよび水酸化カリウムとのトルエン中での反応により調製された。温度80~110°Cで、水を共沸蒸留により反応混合物から除去した。その反応の進行を、HPLC、GC、³¹P NMR分光分析法を含む様々な分析方法により、容易に監視した。

【0035】混合置換アリールオキシシクロホスファゼンを同様の方法で調製した；しかし、所望の当量数のフェノールを逐次添加して部分的に置換したシクロホスファゼンを生成し、ついでそれを、残存P-C1結合全てを置換するまで、付加的非置換または置換フェノールと反応させた。その反応の進行を³¹P NMR分光分析法により容易に監視した。反応混合物の³¹P NMRスペクトルに変化が検出されなくなった時に、その反応は完了したと考えられる。アリールオキシホスファゼントリマーの典型的化学シフトは、リン酸に関するほぼ $\delta + 6.5$ ppmであった。その反応混合物を濾過し、塩化カリウム(KCl)を除去し、次いで水洗および塩基抽出して残存フェノール類およびKClを除去した。次いで、その溶媒を真空中で除去した。溶媒除去により、単一置換基ホスファゼン類は、混合置換基シクロホスファゼン類が粘性油またはとして残存するかまたは非常にゆっくり結晶化した時はいつでも、通常、油状生成物混合物から結晶化した。付加的な実験詳細は実施例1に示した。そのホスファゼンの特定構造は化学式1~6に示した。

【0036】化学式1：非官能基性アリールオキシシクロホスファゼン類の構造

【化4】

*【表1】



*10

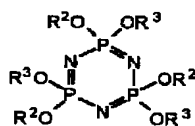
構造 #	R ²	R ³	酸素に対する R ³ の位置
1a	H	H	*
1b	F	F	メタ
1c	H	Cl	オルソ
1d	C ₆ H ₅	H	*
1e	H	CF ₃	メタ
1f	OCH ₃	H	*

* 位置は関係なし

【0037】化学式2：非官能基性アルコキシ含有シク ※【表2】

ロホスファゼン類の構造

【化5】



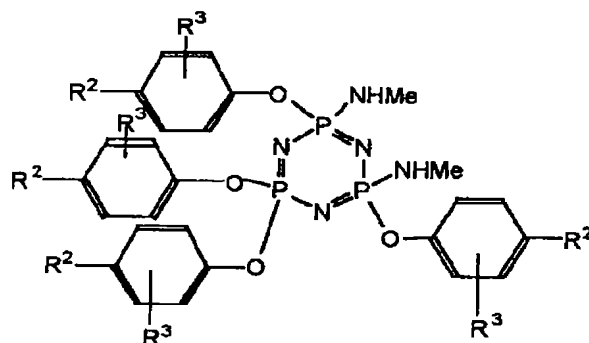
※

構造 #	R ²	R ³
2a	C ₂ H ₅	C ₂ H ₅
2b	C ₃ H ₇	C ₃ H ₇
2c	iso-C ₃ H ₇	iso-C ₃ H ₇
2d	iso-C ₃ H ₇	C ₆ H ₅
2e*	CH ₂ CF ₃	C ₆ H ₅

* 2eの構造は N₃P₃(OC₆H₅)₂(OCH₂CF₃)₄である。

【0038】化学式3：環状官能基性シクロホスファゼン類 40 【化6】

ン類



【表3】

構造#	R ²	R ³	酸素に対するR ³ の位置
3a	H	H	*
3b	H	Cl	オルソ

* 位置は関係なし

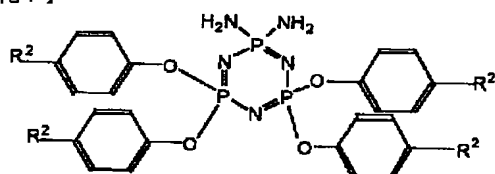
【0039】化学式4：環状官能基性シクロホスファゼン類

* 【0040】

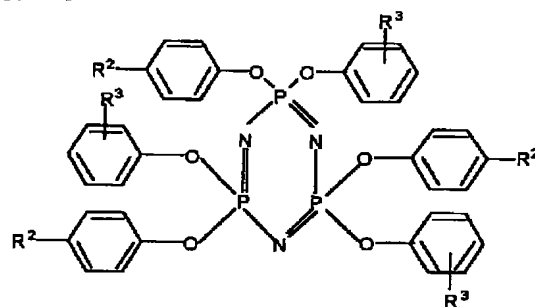
ン類

【化8】

【化7】



20



【表4】

構造#	R ²
4a	H
4b	C ₆ H ₅

* 【表5】

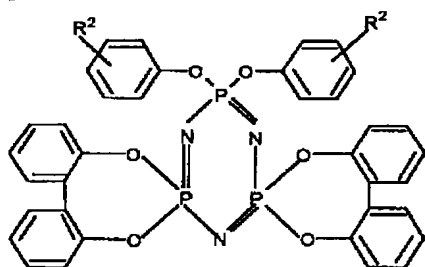
構造#	R ²	R ³	酸素に対するR ³ の位置
5a	NH ₂	H	*
5b	NH ₂	Cl	オルソ
5c	OH	Cl	オルソ

* 位置は関係なし

【0041】化学式6：非官能基性ビスシクロホスファゼン類

ン類

【化9】



【表6】

構造#	R ²	R ² 位置
4a	OCH ₃	バラ
4b	C ₆ H ₅	メタ

【0042】これらおよび関連の化合物の更にその他の調製方法が、オールcock (Allcock)、H.R.等のジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティー (Journal of Chemical Society)、Chem Comm.、第C4巻、149頁(1970年)；オールcock (Allcock)、H.R.等のインオーガニック・ケミストリー (Inorganic Chemistry)、第14巻、2433頁(1975年)；ジェニュー (Jeneau)等の米国特許第4576806号；に開示されている。トリス(2,2'-オキシビフェニル)および1,1-ジクロロ-3,5-ビス(2,2'-オキシビフェニル)シクロトリホスファゼンを、オールcock (Allcock)、H.R.等のインオーガニック・ケミストリー (Inorganic Chemistry)、第5巻、1016頁(1966年)に開示の方法により調製した。アミン官能基性シクロホスファゼン類、1,1-N₃P₃(NH₂)₂(OR)₄をコーブンシ・ロンブンシュウ、第47巻、727頁(1990年)；フェイスター (Feister)およびモエラー (Moeller)のジャーナル・オブ・インオーガニック・

ニュークリア・ケミストリー(Journal of Inorganic Nuclear Chemistry)、第29巻、2731頁(1967年)またはオールコック(Allcock)、H.R.等のオルガノメタリックス(Organometallics)、第21巻、323頁(1988年)；に開示の方法により調製した。アニリンおよびフェノール官能基性アリールオキシシクロホスファゼン、 $N_3P_3(OC_6H_5)_x(OC_6H_4-Y)_{6-x}$ (式中、 $Y=NH_2$ または OH 、および x は0~6であってもよい)を、オールコック(Allcock)およびチャン(Chang)のマクロモレキュールズ(Macromolecules)、第24巻、993頁(1991年)、およびグレリア(Gleria)等のマクロモレキュールズ(Macromolecules)、第25巻、2569頁(1992年)にそれぞれ開示の方法により調製した。アルコキシシクロホスファゼン $[NP(OC_2H_5)_2]_3$ ； $[NP(OC_3H_7)_2]_3$ または $[NP(iso-OC_3H_7)_2]_3$ を、ジャーナル・オブ・ケミカル・ソサイエティ(Journal of Chemical Society)、第41巻、1735頁(1964年)に開示のフィッツシモンズ(Fitzsimmons)およびシャウ(Shaw)の方法により調製した。

【0043】実施例#1：ヘキサフェノキシシクロホスファゼン(式1の構造1a)の調製

トルエン700ミリリットル、フェノール429g(4.56モル)、水酸化カリウム270g(4.82モル)およびテトラブチル臭化アンモニウム(相転移触媒としての)を、付加的な漏斗およびディー・スターク・トラップ(Deen Stark trap)を備えたフラスコに入れた。その混合物を加熱して還流し、トルエン300ミリリットル中ヘキサクロシクロトリホスファゼン203g(0.58モル、日本国のニッポン・ソーダ(Nippon Soda)から市販)のトルエン溶液を約15分間以上かけて加えた。その混合物を加熱して、水を共沸蒸留により除去しながら約12時間還流(約110°C)した。

【0044】その反応混合物を ^{31}P NMR分光分析法により分析した。その ^{31}P NMRスペクトルが $\delta +6.5\text{ppm}$ に一重線を示した場合、完全なC1原子置換が行われた。その反応混合物を濾過して塩化カリウムを除去し、続いて水洗および塩基抽出して残存塩化カリウムおよびフェノールを除去した。トルエン溶媒を回転蒸発により除去し、ライトブラウン色の、粘性油を生成した。更に乾燥することにより、その油を凝固させて、融点98~103°Cを有する褐色固形物としてのヘキサフェノキシシクロホスファゼンの生成物355g(収率85%)を得た。要すれば、粗生成物を、メタノールおよびテトラヒドロフラン(体積で9:1)の高温溶液からの再結晶化により精製し得、続いてその溶液を4°Cで16時間冷却した。精製固形物は融点104~106°Cを有する淡褐色(tan)のさらさらした(free flowing)粉末であった。

【0045】方法を後述した実施例2~9を用いて、難燃材料を有するおよび有さないエポキシ、シアネートエステルおよびビスマレイミド樹脂系を調製した。各樹脂系のガラス転移温度もまた、これら実施例に示した。実

施例2~9に用いた試料番号を、その樹脂系の様々な特性を評価した実施例の残りの部分中に示した。

【0046】実施例#2：エポキシ樹脂系の調製および硬化樹脂のガラス転移温度 T_g の測定

硬化樹脂のガラス転移温度(T_g)を、0.05ニュートンの力を負荷した膨張ブロープを有するTA 2940[®] インストルメント(Instrument)を用いて熱機械分析(TMA)により測定した。50~250°Cを5°C/分の昇温速度での二次加熱時にデータを収集した。試験の間中、炉室を通過する窒素ガスの強制流れを保持することにより、その試料を熱酸化から保護した。ガラス転移温度は、熱膨張-温度(°C)のグラフの変曲点から計算した。

【0047】エポキシ樹脂試料1~15を、所望の難燃剤を有する表1に示したような、所望の量のPR 500成形樹脂(3M社から市販)を温度75~125°Cで溶融することにより調製した。攪拌および脱泡後、均質な、粘性シロップを得た(他に表示しなければ)。その樹脂/難燃剤混合物を型に移送して、177°Cで4時間硬化した。その型を以下のリスト：(1)直径57mmアルミニウムパン；(2)4"×4"×0.125" (102mm×102mm×3mm)の予め作製したガラス型または(3)8"×4"×0.125" (204mm×102mm×3mm)の予め作製したガラス型；から選択した。そのガラス型は金型離型剤、例えばラム・ケミカル(Ram Chemical)社から市販のRAM[®] 225モールド・リリース(Mold Release)を用いて軽く被覆した。その硬化樹脂を室温まで冷却して型から外した。

【0048】その樹脂試料に用いた難燃剤は、表1に示したような市販の難燃剤を含む試料14~16以外は、化学式1~6に示した構造により明らかとした。試料14には、ヘキスト・セラニーズ(Hoechst-Celanese)社から市販の粒状ポリ(リン酸アンモニウム)難燃剤、ホスタフラム(HostaFlam[®]) TPAP-750難燃剤を含有した。試料15には、FMC社から市販のアルキル、アリールリン酸エステル、クロニテックス(Kronitex[®])-3600を含有した。

【0049】試料16には、臭素含有エポキシを含有し、それはしばしば常套のエポキシ系に用いて難燃性を付与した。試料16は、クォートレックス(Quatrex[®]) 6410 (ダウ・ケミカル(Dow Chemical)から市販の臭素化ビスフェノールAエポキシ、臭素含量49w/w%) 35.0gをEPON HPT[®] 1079 (シェル・ケミカル(Shell Chemical)から市販のフルオレンベースのエポキシ、以下「FEP」またはHPT[®] 1079と示す) 65.0gと約175°Cで混合して、透明の粘性シロップを得た。そのエポキシ混合物をやく150°Cに冷却し、CAF硬化剤、シュルツ(Schultz)等の米国特許第4,684,678号に開示の方法により調製した9,9-ビス(3-クロロ-4-アミノフェニル)フルオレン48.8gと混合した。その混合物を150°Cで透明になるまで攪拌および脱泡し、粘性シロップを得た。温かい、粘性シロップを型に注入し、177°Cで4時間硬化し、続いて200°Cで1時間のポストキュアを行った。硬化試料を室温まで冷却して、

型から外した。

＊るT_gと共に以下の表1に示した。

【0050】試料1～16の特定配合を、各試料の対応す＊ 【表7】

表1

PR 500エポキシ樹脂系の調製

試料 #	エポキシ重量(g)	難燃剤	難燃剤重量(g)	難燃剤含量(%)	T _g (°C) TMA	注釈
1	35.0	なし-標準	0	0	196	
2*	20.0	1a	3.5	15	153	
3*	3.5	1b	0.62	15	182	a
4*	4.3	1c	0.75	15	167	
5*	20.0	1d	3.5	15	171	
6	41.5	2a	7.4	15	200	b
7	2.9	2b	0.51	15	175	
8	3	2c	0.53	15	175	b
9*	36.3	2e	6.4	15	191	a
10	5.0	5a	0.55	10	178	
11	5.0	5c	0.88	20	163	
12*	3.0	6a	0.72	15	174	
13*	2.9	6b	0.71	15	173	
14	36.4	Hosta-flam™ TPAP-750	6.4	15	204	c
15	36.4	Kronitex™ 3600	6.5	15	124	
16	e	e		11.5	207	d

＊本発明の試料

a)難燃剤は溶融物中で樹脂と相溶性を有したが、硬化後に相分離を起こした。

b)硬化時の難燃剤揮発度および/または分解により、硬化樹脂にかなりの気泡が形成された。

c)粒状難燃剤が、加工時および硬化後ともに非相溶であった。

d)難燃剤含量(重量%)により、試料16に対して示した配合中に存在する臭素量を表す。

e)用いた量および材料の明細書中の記載を参照せよ。

【0051】実施例3：FEP/CAFエポキシ樹脂系

FEP/CAFエポキシ樹脂系(試料17～19)を、所望の難燃剤(化学式1～6参照)を約150°Cで機械的攪拌を用いてFEP中に溶解させた。混合完了後、混合物を約130°Cまで冷却した。続いて、FEP/難燃剤混合物をCAFと同様の温度で混合および脱泡し、均質な粘性シロップを生成し

※た。なお温かくて注入可能な間に、その混合物を型に注入して177°Cで4時間硬化し、続いて225°Cで1時間のポストキュアを行った。硬化試料を室温まで冷却して、型から外した。特定配合を、実施例2のように測定した各試料のT_gと共に以下の表2に示した。

※ 【表8】

表2

FEP/CAFエポキシ樹脂系の調製

試料 #	FEP重量(g)	CAF重量(g)	難燃剤	難燃剤重量(g)	難燃剤含量(%)	T _g (°C) TMA
17	10.0	5.75	なし-標準	0	0	234
18*	10.0	5.75	1a	2.78	15	176
19	20.0	7.7	4a	4.88	15	237

＊本発明の試料

【0052】実施例4：FEP/DGEBA/CAFエポキシ樹脂系の調製

試料20～25に関して、FEP/DGEBAのマスターバッチを等重量部のFEPをDGEBA(シェル・ケミカル(Shell Chemical)からEPON™ 828として市販のジグリシジルエーテルビスフェノールAエポキシ、以下DGEBAまたはEPON™ 828と

して表す)と混合することにより調製した。そのエポキシ混合物を、約100°Cで透明の粘性シロップが得られるまで攪拌した。所望の量のこのエポキシ混合物を、約100°Cで所望の難燃剤(化学式1～6参照)と、均質粘性混合物が得られるまで混合した。使用量に関しては表3に示した。エポキシおよび難燃剤を十分混合した後、CA

Fを加え、その樹脂を100℃で約5分間攪拌および脱泡した。なお温かくて注入可能な間に、その混合物を型に注入して177℃で4時間硬化し、続いて225℃で1時間のポストキュアを行った。硬化試料を室温まで冷却して、型*

※から外した。特定配合を、実施例2のように測定したT_gと共に以下の表3に示した。

【表9】

表3

FEP/DGEBA/CAF樹脂系の調製

試料 #	FEP 重量(g)	DGEBA 重量(g)	CAF 重量(g)	難燃剤	難燃剤 重量(g)	難燃剤 含量(%)	T _g (°C) TMA
20	10.0	10.0	14.3	なし-標準	0	0	206
21*	10.0	10.0	14.3	1a	6	15	164
22	10.0	10.0	10.3	5a	5.35	15	195
23	10.0	10.0	6.3	5c	2.9	15	181
24	10.0	10.0	11.7	4b	5.6	15	207
25	10.0	10.0	12.9	3b	5.8	15	180

*本発明の試料

【0053】実施例5：MY-720TM/DDSエポキシ樹脂系の調製

そのエポキシ樹脂系（試料26～27）を、所望の難燃剤（構造1～6参照）を攪拌しながら110～120℃でアラルダイト(AralditeTM)MY-720（チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から市販のN,N,N',N'-テトラグリシジル-4,4'-ジアミノジフェニルメタン）に溶解させることにより調製した。これら成分の混合完了後、硬化剤DDS（チバ・ガイ※

※ギー(Ciba-Geigy)からハードナー(Hardener)HT-976として市販の4,4'-ジアミノジフェニルスルホン）を加えて、その混合物を脱泡しながら更に攪拌した。約5分後、温かい粘性シロップを型に注入し、177℃で4時間硬化し、続いて225℃で1時間のポストキュアを行った。特定配合を、実施例2のように測定したT_gと共に以下の表4に示した。

【表10】

表4

MY-720/DDSエポキシ樹脂系の調製

試料 #	MY-720 重量(g)	DDS重量(g)	難燃剤	難燃剤 重量(g)	難燃剤 含量(%)	T _g (°C) TMA
26	10.0	3.1	なし-標準	0	0	253
27*	10.0	3.1	1a	2.3	15	245

*本発明の試料

【0054】実施例6：樹脂トランスファー成形によるPR 500複合材料調製

繊維複合材料を、所望の難燃剤をPR 500樹脂に、実施例2に対して記載したように機械的攪拌および脱泡しながら、溶解することにより調製した。混合後、温かい樹脂を樹脂トランスファー成形(RTM)ポンプ装置を備えた1ガロンのペイル(pail)移送した。型を、AS4-PW炭素繊維または7781ガラス繊維のどちらかを用いて作製し；両方の繊維はハーキュレス(Hercules)社から市販されている。その炭素繊維複合材料は14プライおよび[0/90]_s、40配向を有して、厚さ10.2mm(0.4")とした。ガラス繊維複★

★合材料は6プライおよび[0/90]_s配向を有して、厚さ10.2mm(0.4")とした。その型は密閉されており、排気されるものであった。改質PR 500樹脂を70℃に温めて型内へ注入し、177℃(350°F)で2.2時間硬化した。

【0055】他に表示しない限り、シクロホスファゼン難燃剤を容易に樹脂中に加工し、透明均質な熱硬化性樹脂を得るのに硬化した後、十分相溶性を有した。特定複合材配合を、実施例2のように測定したT_gと共に以下の表5に示した。

【表11】

表5

樹脂トランスファー成形(RTM)を用いる複合材料の調製

試料 #	PR 500 重量(g)	繊維種類	難燃剤	難燃剤 重量(g)	難燃剤 含量(%)	T _g (°C) TMA
28	800.0	炭素繊維 AS4-PW	なし-標準	0.0	0	201
29*	800.0	炭素繊維 AS4-PW	1a	141.0	15	160
30*	800.0	7781ガラス	1a	141.0	15	150

21

22

		繊維				
31*	800.0	炭素繊維	1b	118.0	15	177
		AS4-PW				

*本発明の試料

¹試料# 31に関して、難燃剤1bは溶融相中でその樹脂と相溶性を有するが、硬化時には相分離を起こした。

【0056】実施例7：DENTM438-DETM332エポキシ樹脂系の調製

試料32～35は、1：1重量比で混合した、エポキシ樹脂DENTM438、エポキシノボラック樹脂、およびDETM332、DGEBA材料（両者ともダウ・ケミカル(Dow Chemical)から市販）を含有した。試料34および35は更に、窒素含有エポキシ類、アラルダイト(AralditeTM)PT 810およびアラルキヤスト(AralditeTM)XU AY 238ヒダントインエポキシをそれぞれ含有し、両者のエポキシはチバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から市販されている。PT 810は、1,3,5-トリス(オキシラニルメチル)-1,3,5-トリアジン-2,4,6(1H,3H,5H)トリオンから成る。XU AY 238は、5-エチル-5-メチル-1,3-ビス(オキシラニルメチル)-2,4-イミダゾリジンジオンから成る。そのエポキシ材料をまず、共に混合し、そのエポキシ混合物をCAF硬化剤および難燃剤(要すれば)と混合する。各試料の特定配合を、表6に示した。得られる混合物を約90℃に加熱し、約15分間機械的攪拌を用いて十分混合物した。その糊状混合物を減圧乾燥機中、100℃で約5時間脱泡した。次いで、それをブリヒートしたガラス型に注入し、177℃で4時間硬化した。

【0057】試料36～37は、DENTM438(49.1重量%)、DETM332(43.0重量%)、EPONTM828(5.9重量%)、ポリスルホン(2.0重量%、アモコ(Amoco)社からユーデル(UdelTM)P3500として市販)およびジシアンジアミド触媒(0.

5重量%、「DICY」、エアー・プロダクツ・アンド・ケミカルズ(Air Products and Chemicals)社からアミキュアー(AmicureTM)CG-1400として市販)から成る。OTBAF[米国特許第4,684,678号に開示のシュルツ(Schultz)等の方法に従って調製したビス9,9-(3-メチル-4-アミノフェニル)フルオレン]を硬化剤として用いた。試料37は更に化学式1構造1に示した難燃剤およびアラルキヤスト(AralditeTM)XU AY 238、上記窒素含有ヒダントインエポキシを含有した。まず、そのDENTM438、DETM332、EPONTM828、ポリスルホン、ヒダントインエポキシ(要すれば)および難燃剤(要すれば)を共に混合した。この混合物をブラベンダー・プラスチコーダー(Brabender plasti-corder)により、OTBAFおよびDICYと57℃で15分間混合して、糊状混合物を得た。特定配合を、表6に示した。通常は、所定の配合物の少量をアルミニウムバンに入れて、177℃オープン中で4時間硬化した。更に、その様々な成分を機械的攪拌機により約70℃で混合した。その混合物を減圧乾燥機中、100℃で約5時間脱泡した。次いで、それをブリヒートしたガラス型に注入し、177℃で4時間硬化した。表6には、試料32～37の調製に用いた様々な成分の量、50～250℃を15℃/分の昇温速度でTA 912TMインスツルメント(Instrument)を用いる示差走査熱量計(DSC)により測定した各試料のT_gを共に示した。

【表12】

表 6
DENTM438-DENTM332エポキシ樹脂系の調製

試料 #	樹脂	樹脂 (g)	CAF (g)	OTBAF (g)	難燃剤 (g)	難燃剤 (g (%))	PT810 (g (%))	ヒタイン (g (%))	総難燃剤	DICY (g)	T _g (°C) DSC
32	1:1 DEN438/DER332	30	27.1	0	標準	0	0	0	0	0	204
33*	1:1 DEN438/DER332	30	27.1	0	PN-TO ¹	8.6(15)	0	0	15	0	135
34*	1:1 DEN438/DER332 PT-810	30	27.1	0	PN-TO ¹	5.1(9)	3.4(6)	0	15	0	168
35*	1:1 DEN438/DER332 XU AY 238	10	9.0	0	PN-TO ¹	1.8(9)	0	1.8(6)	15	0	187
36	1:1 DEN438/DER332 2% ポリスホソ 1% DICY	35	0	28.2	標準	0	0	0	0	0.35	199
37*	1:1 DEN438/DER332 2% ポリスホソ 1% DICY	35	0	28.2	1a	3.15(4.6)	0	2.1(3)	7.7	0.35	190

* 本発明の試料

¹PN-TOは、ルイジアナ州バトン・ルージュ (Baton Rouge) のエチル (Ethyl) 社かエチル・トリマー・オイル (EthylTM Trimer Oil) として市販の非官能基性混合置換アリールオキシホスファゼントリマーである。エチル・トリマー・オイル (EthylTM Trimer Oil) はエイペル (Eypel)-A ホスファゼンポリマー用の可塑剤である。

【0058】実施例8：シアネートエステル樹脂系の調製

測定した量の生のシアネートエステル樹脂（チバ・ガイギー (Ciba-Geigy) から市販のAroCyTM B30、AroCyTM L10またはRTXTM-366）を所望の難燃剤と熔融混合した。得られる混合物を減圧乾燥機中、100°Cで約5時間加熱し

た。次いで、それをプリヒートしたガラス型に注入し、180°Cで15時間硬化し、250°Cで1時間ポストキュアした。特定配合およびT_g値（実施例2の記載のTMAまたは実施例7に記載のDSCのどちらかを用いて測定）を、表7に示した。

【表13】

表7

シアネートエステル配合物の調製

試料	樹脂	難燃剤	難燃剤 (重量%)	樹脂 重量(g)	難燃剤 重量(g)	T _g (°C)
38	AroCy B30	なし-標準	0	15.1	0	270(TMA)
39*	AroCy B30	1a	5	15.3	0.8	273(TMA)
40*	AroCy B30	1a	10	15.1	1.5	260(TMA)
41*	AroCy B30	1a	15	14.7	2.3	245(TMA)
42*	AroCy B30	1a	20	12.7	2.5	242(TMA)
43*	AroCy B30	1a	25	13.4	3.4	226(TMA)
44*	AroCy B30	1a	30	13.3	4	220(TMA)
45	AroCy L10	なし-標準	0	30	0	277(DSC)
46*	AroCy L10	1a	15	30	4.5	271(DSC)
47	RTX-366	なし-標準	0	12	0	196(DSC)
48*	RTX-366	1a	15	12	1.8	160(DSC)

* 本発明の試料

【0060】実施例9：ビスマレイミド樹脂の調製
ベースのビスマレイミド樹脂を、シェル・コンプライミド
(Shell Compimide™)358樹脂80部およびシェル・タフニ
ング・モディファイア(Shell Toughening Modifier)TM-121
を20部を混合することにより調製した。このベース樹脂
30gを、難燃剤と混合した。得られる混合物を、150°Cで*

* 約5分間脱泡し、温かいガラス型に注入し、以下のスケ
ジュール：190.5°Cで2時間および248.8°Cで5時間によ
り硬化した。標準試料を難燃剤以外は同様にして調製し
た。各試料の特定配合およびT_g値を、表8に示した。

【表15】

表8

ビスマレイミド配合物の調製

試料	樹脂	難燃剤	難燃剤 含量(%)	樹脂 重量(g)	難燃剤 重量(g)	T _g (°C)
49	BMI	なし-標準	0	30	0	***
50*	BMI	1a	25	30	7.5	***

* 本発明の試料

*** TMAまたはDSCのどちらによっても、T_gが検出されなかった。

【0061】実施例10：熱安定性の測定
8種の樹脂の熱安定性を、熱重量分析(TGA)により測定
し、非官能基性アリールオキシシクロホスファゼン難燃
剤のエポキシ樹脂中への導入が、樹脂の熱安定性に悪影
響を与えないことを示した。

【0062】その樹脂(前記の実施例に記載の試料の記
載により表9に示された)の試料15～30mgをTA 2950™T

GA中で加熱した。そのTGAはプログラムされて、その試
料を連続的に220、260および300°Cの60分間等温に暴露
する。空気の強制流れ(約60cc/分)を試験の間中、炉
室を通過するように保持した。それぞれ60分間の等温後
に観察された各試料の重量損失を、表9に示した。

【表16】

表 9

エポキシ樹脂の熱安定性の測定

試料 #	難燃剤	重量損失 @ 220°C (%)	重量損失 @ 260°C (%)	重量損失 @ 300°C (%)
1	なし-標準	<0.5	1.00	2.10
2*	1a	<0.5	2.10	4.20
4*	1c	<0.5	1.10	2.20
7	2b	0.90	1.10	7.00
8	2c	1.30	5.30	10.10
10	5a	0.60	1.10	2.40
11	5c	0.60	1.80	5.10
13*	6a	0.50	1.10	3.00
16	Br	0.70	0.90	40

* 本発明の試料

【0063】この実験から、非官能基性アリールオキシホスファゼン（試料2、4および13）は樹脂の熱安定性に悪影響を与えないことが結論付けられる。対照的に、アルコキシホスファゼンを含有する試料（試料7および8）、官能基性ホスファゼンを含有する試料（試料10および11）および臭素化エポキシ難燃剤を含有する試料（試料16）は、高重量損失を示すが、低熱安定性を有する。

【0064】実施例11：生のエポキシ熱硬化性樹脂の垂直燃焼性試験

この実施例では、試料1、2、4、6、12、17、18、19、20、21、23～27に対応する生のエポキシ樹脂試料を、垂直燃焼性試験により燃焼し、ホスファゼンの熱硬化性網目への難燃性を付与する能力を評価した。その樹脂試料を前記実施例のように作製し、寸法5"×0.5"×0.125" (127mm×12.7mm×3.18mm)に切断した。炎源はIPC

・アンド・パッケージング・エレクトロニック・サーキット (Institute for Interconnecting and Packaging Electronic Circuits)] テスト・メソッド (Test Method) 2.3.10.に記載の方法により得た。各試料に、第1回目の炎の接触（表10の1st FA）を10秒間行った。その炎源を取り除き、自己消火までの時間を示した。試料が燃えない場合、その試料に第2回目の炎の接触（表10の2st FA）を更に10秒間行った。炎源を取り除き、自己消火までの時間を示した。これら2回の炎への暴露後も試料が燃えない場合、3回目の炎の接触（表10の3rd FA）を発火を確認するまで行い、発火までの時間を記録した。すべての場合、その燃焼性を、難燃剤を含有しない標準試料と比較した。表10に示した燃焼時間は、少なくとも3試料の平均を示した。そのシクロホスファゼン難燃添加剤の構造を、化学式1～6の表示によって表10に示した。

【0065】

【表17】

表 10

垂直燃焼試験データ

試料 #	難燃剤構造	1st FA (sec)	2nd FA (sec)	3rd FA (sec)	注釈
1	なし-標準	28	n/a	n/a	
2*	1a	dni	dni	51	
4*	1c	dni	3	n/a	
6	2a	11	n/a	n/a	
9*	2e	dni	dni	104	
12*	6a	dni	dni	> 180	
17	なし-標準	29	n/a	n/a	
18*	1a	dni	dni	51	
19	4a	36	n/a	n/a	FD/BTC
20	なし-標準	81	n/a	n/a	
21*	1a	2	< 1	n/a	
23	5c	7	n/a	n/a	
24	4b	45	n/a	n/a	FD/BTC
25	3b	20	n/a	n/a	
26	なし-標準	125	n/a	n/a	FD/BTC
27*	1a	4	n/a	n/a	

*本発明の試料

FD/BTC=炎が落ち、クランプまで燃焼、突発故障を表す

n/a=前の炎の接触により試料が燃え尽きたため、試験を中止した。

dni=炎の接触の間に、試料が発火しなかった。

【0066】これらデータから、非官能基性ホスファゼン含有する樹脂試料（試料2、4、9、12、18、21、27）はエポキシ網目に難燃性を付与するのに有効であることが結論付けられる。全ての場合、非官能基性シクロホスファゼン含有する熱硬化性樹脂系は、難燃添加剤を含有しないまたは化学式3または4に示したタイプの環状官能基性ホスファゼン含有する熱硬化性樹脂系より難燃性に優れる。

【0067】実施例12：エポキシ繊維複合材料およびシアネートエステル熱硬化性樹脂の垂直燃焼性試験

この実施例では、試料11の燃焼試験の改良法を用いた。試料を発火を確認するまで炎に接触させた（実施例11の方法で）。発火までの平均時間を T_{10} として示した。一旦、試料が燃え始めると自己消火までの平均時間を T_{ext} として示した。前記の様々な試料の結果を、表11に示した。示した値は、少なくとも3試料の平均で表される。

30 【0068】

【表18】

表 1 1

繊維複合材、窒素含有エポキシ類およびシアネートエステル
熱硬化性樹脂の燃焼試験データ

試料 #	難燃剤構造	T _{ign} (sec)	T _{ext} (sec)
28	なし-標準	28	77
29*	1a	40	8
30*	1a	40	4
31*	1b	52	10
32	なし-標準	30	7
33*	PN-TO	46	2
34*	PN-TO	47	3
35*	PN-TO	46	2
45	なし-標準	18	124
46*	1a	30	89
47	なし-標準	13	63
48*	1a	53	4
51 ¹	なし-標準	2	120
52* ¹	1a	11	117

*本発明の試料

¹試料51および52は、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から市販のAroCyTMB30の代わりにAroCyTMB10シアネートエステルを用いた以外は、それぞれ試料38および41と同様の方法を用いて調製した。

【0069】これらデータから、非官能基性シクロホスファゼン類（試料29、30、31、33、34、35、46および48）はエポキシ/繊維複合材料およびシアネートエステル樹脂の有効な難燃剤であることが結論付けられる。非官能基性シクロホスファゼンを含有する試料は、標準試料より長いT_{ign}時間および短いT_{ext}時間を有した。また、そのデータは、非官能基性シクロホスファゼン類を含有する樹脂トランスファー成形(RTM)複合材料系（試料29～31）が、難燃剤を含有しない複合材料（試料28）より難燃性が優れることを示した。

【0070】実施例13：エポキシおよびシアネートエ

ステル熱硬化性樹脂の吸水量データ

生の樹脂または繊維複合材料試料を、吸湿量平衡が得られるまで、82°C相対湿度100%に暴露した。少なくとも2回分の試料を測定して、平均値を表12に示した。吸湿量平衡が得られた後、各試料を一定重量まで再乾燥して、そのホスファゼンまたはたの成分が試験中に抽出されているかどうかを調べた。通常、再乾燥重量は、初期重量の+/-0.05%の範囲内であった。

【0071】

【表19】

表 1 2

難燃性熱硬化性樹脂の吸水量

試料	難燃剤構造	Wt % 難燃剤	% 吸水量
1	なし-標準	0	1.59
3*	1b	15	1.37
5*	1d	15	1.28
9*	2a	15	1.3
11	5c	15	1.78
17	なし-標準	0	1.53
18*	1a	15	1.13
19	4a	15	>4.22 ¹
20	なし-標準	0	1.49
25	3b	15	2.04
28	なし-標準	0	0.53
29*	1a	15	0.47
31*	1b	15	0.57
38	なし-標準	0	1.7
40*	1a	10	1.1
41*	1a	15	0.81
44*	1a	30	0.35

*本発明の試料

¹試料が平衡に到達しなかった。

【0072】これらデータから、非官能基性シクロホスファゼン類（試料3, 5, 9, 18, 29, 31, 34, 35および40）は生の樹脂または複合材料試料の吸湿量に悪影響を与えないことが結論付けられる。ほとんどの場合、非官能基性シクロホスファゼン難燃剤はその樹脂の吸湿量を低減する。更に、そのデータは、環状官能基性アミノシクロホスファゼン類、例えば構造3a, 3b, 4aおよび4bは、これら構造が吸湿量を促進するので、その樹脂網目には有用でないことを示した。30日後、試料19が平衡に達していないという測定値により、難燃剤の化学的加水分解が起こっていることを示した。

【0073】実施例14：難燃剤(FR)の樹脂粘度への影響

難燃剤を含有する樹脂が加工技術、例えば樹脂トランスファー成形(RTM)に有用であるために、樹脂粘度は難燃剤の導入により本質的に影響を受けないものでなければならない。加えて、難燃剤は好ましくは、樹脂の硬化速度論への最小の影響を有し、その樹脂に早期硬化を起こさない。例えば、樹脂が型に注入されている間に、難燃剤が樹脂の硬化を開始することは望ましくない。

【0074】樹脂加工性を評価する1つの手段は、固定

時間で時間の関数としての樹脂粘度の変化の測定から得られる。この試験では、試料を25~104℃まで5℃/分で昇温した。その試料を、104℃で12時間等温保持した。その粘度を試験の間中測定した。試験した試料は：

- (A)試料1、難燃剤を含有しない未変性PR 500；
- (B)試料2、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン15%を有するPR 500；
- (C)試料10、トリス(フェノキシ)、トリス(4-アミノフェノキシ)シクロトリホスファゼン（化学式5、構造1a）15%を含有するPR 500；および
- (D)試料11、トリス(フェノキシ)トリス(4-ヒドロキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン（化学式5、構造5c）15%を含有するPR 500；であった。

【0075】レオメトリックス(Rheometrics)RDA-IITMを用いて、粘度データを収集した。生の脱泡未硬化樹脂試料を、2枚の25mm平行プレート間で注型した。歪振幅2%および周波数100rad/秒を用いた。粘度データを表にして表13に示し、化学式7にプロットした。

【0076】

【表20】

表 1 3

粘度(ポアズ)対時間(分)

時間 (min)	粘度 A	粘度 B	時間 (min)	粘度 C	粘度 D
0.1	3.39E+03	1.97E+03	0.1	6.51E+04	6.51E+04
5.1	1.55E+02	3.15E+01	6.0	2.79E+02	1.73E+02
10.1	6.15E+00	2.53E+00	12.0	1.12E+01	6.24E+01
15.1	1.07E+00	4.94E-01	21.0	4.02E+00	3.00E+00
20.1	6.31E-01	4.14E-01	30.0	4.80E+00	7.61E+00
25.1	6.73E-01	4.14E-01	39.0	5.82E+00	2.24E+01
30.2	6.86E-01	4.39E-01	51.1	7.69E+00	1.30E+02
50.2	7.37E-01	4.21E-01	102.1	3.61E+01	6.91E+04
101.2	7.98E-01	4.84E-01	120.1	6.98E+01	9348E+04
203.2	9.17E-01	4.73E-01	150.1	2.20E+02	9.48E+04
305.2	9.90E-01	5.27E-01	201.1	1.56E+03	9.16E+04
407.2	1.17E+00	4.96E-01	219.1	3.25E+03	9.12E+04
509.2	1.48E+00	5.62E-01	261.1	1.49E+04	9.12E+04
611.2	2.23E+00	5.47E-01	282.1	2.73E+04	9.15E+04
696.2	3.56E+00	6.68E-01	300.1	4.20E+04	9.08E+04
730.2	4.61E+00	7.32E-01	399.1	9.70E+04	9.15E+04
			450.1	9.87E+04	9.14E+04
			501.1	9.90E+04	9.16E+04
			549.1	9.92E+04	9.21E+04
			600.1	9.90E+04	9.25E+04
			651.1	9.92E+04	9.26E+04

【0077】実施例15：比較例

この実施例では、熔融加工性、相溶性、吸湿量(%)、ガラス転移温度(T_g)および熱安定性を以下の試料：

試料1：難燃剤を含有しないPR 500；

試料2：ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン(化学式1、構造1a) 15%を有するPR 500；

試料4：ヘキサ(2-クロロフェノキシ)シクロトリホスファゼン(化学式1、構造1c) 15%で変性したPR 500；

試料13：1,1-ビス(3-メトキシフェノキシ)-3,5-ビス(2,2'-オキシビフェニル)シクロトリホスファゼン(化学式6、構造6a、試料13) 15%で変性したPR 500；

試料14：ヘキスト・セラニーズ(Hoechst-Celanese)から市販のポリリン酸アンモニウム、ホスタフラム(Hostaf1*

* amTM)TRAP-750TM 15%で変性したPR 500；

試料15：FMC社から市販のアルキル-アリアルホスフェートエステル、クロニテックス(KronitexTM)-3600を15%で変性したPR 500；および

試料16：臭素化エポキシ試料；に関して測定した。

【0078】相分離に関して硬化試料を目視検査することにより、相溶性を決定した。難燃剤の硬化前の樹脂に溶解する能力により、熔融加工性を決定した。TA 912TMを用いる示差走査熱量計(DSC)により、50~250℃まで昇温速度15℃/分でT_gを測定した。熱安定性および吸湿量を、実施例10および13、それぞれ上記のように測定した。

【0079】

【表21】

表 1 4

比較データ

試料	難燃剤構造	熔融加工性	相溶性	T _g (°C) (DSC)	% 吸水量	重量損失 200°C (%)	重量損失 260°C (%)	重量損失 300°C (%)
1	なし-標準	良好	—	201	1.59	<.5	1.00	2.10
2*	1a	良好	有	153	1.35	<.5	2.10	4.50
4*	1c	良好	有	167	1.31	<.5	1.10	2.20
13*	6b	良好	有	173	1.25	<.5	1.10	3
14	Hostaf1 TM IPAP 750	不良	無	204	>4.0	<1	1.20	2.80
15	Kronitex TM 3600	良好	有	124	1.44	1.40	4.5	8
16	Br Epoxy	良好	有	207	1.1	0.50	0.90	40

* 本発明の試料

【0080】これら比較例からわかるように、試料14、15、16は、熱硬化性樹脂のいくつかの重要な特性に有害な影響を与えた。例えば、粒状難燃剤（試料14）は溶融加工し得ず、その樹脂と相溶性を有さなかった。更に、この樹脂の吸湿量は非常に高く、82℃および100%RHで20日間後でも平衡に達することはなかった。加えて、試料14は、82℃および100%RHで46日間後に初期重量の7%の重量損失を有することがわかった。これは、リン酸アンモニウムが加水分解し、その網目を分解することを提示している。

【0081】アルキル-アリールホスフェート、試料15 *

表15

比較垂直燃焼データ

試料	難燃剤構造	1 st FA (sec)	2 nd FA (sec)	3 rd FA (sec)
1	なし-標準	28	N/A	N/A
2*	1a	dni	dni	51
4*	1c	dni	3	N/A
13*	6a	dni	dni	7180
14	Hostafiam™ TPAP 750	dni	4	N/A
15	Kronitex™ 3600	dni	8	N/A
16	Br Epoxy	dni	dni	60

* 本発明の試料

【0084】表15からわかるように、臭素化難燃剤、試料16だけが非官能基性シクロホスファゼン類と同様の難燃性を付与し得た。表14および15の両方のデータは、他の重要な加工性または性能特性を減じることなく、非官能基性シクロホスファゼン類が熱硬化性網目に難燃性を付与することを示した。

【0085】実施例16：エポキシ熱硬化性樹脂の難燃剤としてのアルコキシシクロホスファゼン類のアリールオキシシクロホスファゼンとの比較

難燃添加剤としての非官能基性アルコキシシクロホスファゼン類が、特開昭61-120850号公報に開示されている。この実施例で明らかにされるように、アルコキシシクロホスファゼン類は、アリールオキシシクロホスファゼン類と比較して、熱硬化性樹脂用の好適な難燃剤ではない。この実施例では、以下の試料：

試料2：ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン（化学式1、構造1a）15%で変性したPR 500；

試料6：ヘキサ(エトキシ)シクロトリホスファゼン（化※

表16

比較データ

試料	T _g (°C) (DSC)	吸水量	重量損失 @220°C (%)	重量損失 @260°C (%)	重量損失 @300°C (%)
2*	154	1.38	<1	2.4	4.5
6	200	>4.5	<1	1.4	6.3
7	166	>4.2	1.1	3.3	7.3
8	175	>5.0	1.5	5.5	10.4

* 本発明の試料

*は、その樹脂のT_gを、そのような網目が高温で有用でなくなる範囲に低下させる。加えて、試料15は、260および300℃でかなりの重量を損失する低熱安定性を示した。

【0082】臭素化エポキシ、試料16は、300℃で、その重量の40%を損失し、かなりの排ガスを発生する突発的熱分解を受けた。更に、この材料は、環境に優しくないと考えられる臭素を含有している。

【0083】難燃剤分析を実施例12に記載のように行い、結果を表15に示した。

【表22】

※ 学式2、構造2a）15%で変性したPR 500；

試料7：ヘキサ(n-プロポキシ)-シクロトリホスファゼン（化学式2、構造2a）15%で変性したPR 500；および

試料8：ヘキサ(イソプロポキシ)シクロトリホスファゼン（化学式2、構造2c）15%で変性したPR 500；を試験した。

【0086】その樹脂を実施例2のように調製し、177℃で4時間硬化した。硬化後、試料6および8は多孔性であった。硬化熱硬化性樹脂系内の多孔度は、かなりの量の揮発性物質が樹脂の硬化時に放出されたためであると考えられる。そのような樹脂は、樹脂中の気泡がその構造を弱化させるため、熱硬化性樹脂用途には適さない。その樹脂を、T_g（実施例15の方法を用いて）、吸湿量（実施例13の方法を用いて）、および重量損失（実施例10の方法を用いて）に関して分析した。値は表16に示した。

【0087】

【表23】

【0088】これらデータから、アルコキシホスファゼン類(試料6, 7, 8)が熱硬化性樹脂の難燃剤として有用であると考えられる熱または湿分安定性を有さないことが結論付けられる。研究された吸湿量により、アルコキシシクロトリホスファゼン類(試料6, 7, 8)は82°Cおよび100%RHで30日間後でも平衡に達することはなかった。これは、そのアルコキシシクロトリホスファゼン類が、熱硬化性樹脂材料に有用である適当な加水分解安定性を示さないことを提示している。

【0089】実施例17：アリールオキシシクロホスファゼン類に対するアルコキシシクロホスファゼン類の熱平衡の研究

更に、非官能基性アルコキシシクロホスファゼン類と比較した、非官能基性アリールオキシシクロホスファゼン類の熱安定性の差異を実証するため、 $[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ (化学式1、構造1a)、 $[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ (化学式2、構造2a)、 $[\text{NP}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ (化学式2、構造2b)、 $[\text{NP}(\text{O}^t\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ (化学式2、構造2c)および $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ (化学式2、構造2e)の生の試料(約1.5g)を厚壁のガラス管に入れ、0.25 mmHgで30分間排気した。その管を真空下で密封し、200°C(+/-5°C)で8時間オープンに入れた。その後、その管を室温まで冷却して開封した。各管の内容物を、 ^{31}P および ^1H NMR分光分析法により評価した。NMR分析により、ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン($[\text{NP}(\text{OC}_6\text{H}_5)_2]$ (化学式1、構造1a))および $\text{N}_3\text{P}_3(\text{OC}_6\text{H}_5)_2(\text{OCH}_2\text{CF}_3)_4$ (化学式2、構造2e)は如何なる *

表 17

アルコキシおよびアリールオキシシクロホスファゼンの
200°CでのTGA重量損失データ

難燃剤構造 (see Fig. 1-2)	重量損失 @ 10 min	重量損失 @ 20 min	重量損失 @ 30 min	重量損失 @ 60 min	重量損失 @ 120 min
1a*	0.2	1.2	1.4	1.6	1.8
2a	8.1	81	98	99	> 99
2b	4.2	23	41	81	99
2c	16	75	98	> 99	> 99
2e*	12.2	45.3	59.4	80.1	95.6

* 本発明の試料

【0093】これらのデータから、アルコキシシクロホスファゼン(構造2a, 2b, 2cおよび2e)は、これらの温度でのその難燃剤の熱分解および/または揮発性に問題があるため、高温で使用または処理される熱硬化性樹脂には有用でないことが結論付けられる。また、これらのデータは、シクロホスファゼン類を含有するアルコキシが、熱硬化性樹脂材料の難燃添加剤としての有用性を限定する固有の欠点を有することを示した。

【0094】実施例19：熱硬化性樹脂の誘電率
熱硬化性樹脂の比誘電率(relative permittivity) (誘

* 化学平衡も受けず、この熱処理により変化しなかった。ヘキサ(エトキシ)およびヘキサ(プロポキシ)シクロトリホスファゼン($[\text{NP}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2]$ (化学式2、構造2a)および $[\text{NP}(\text{O}^i\text{C}_3\text{H}_7)_2]$ (化学式2、構造2b))はかなりの熱平衡および熱分解を受けて、高級環状部分(species)または他の転位生成物となった。更に、ヘキサ(イソプロポキシ)シクロトリホスファゼン(化学式2、構造2cに示した)はこの熱処理中に、密封管の圧力限界を越えた揮発性物質の急速熱分解を示すデトネーションを起こした。

【0090】これら試験から、非官能基性アルコキシシクロホスファゼン類は、これら熱硬化性樹脂の難燃剤として有用である熱安定性を有さないことが結論付けられる。

【0091】実施例18：アリールオキシシクロホスファゼン類に対するアルコキシシクロホスファゼン類の熱重量分析(TGA)を用いた熱安定性の研究

この分析では、シクロホスファゼン類1a, 2a, 2b, 2cおよび2eの生の試料を熱重量分析(TGA)により分析した。

その試料を、各試料の重量損失を10, 20, 30, 60および120分の間隔で測定する間に、200°Cで2時間保持した。これらの試験から、シクロホスファゼン類の通常の処理温度200°Cでの揮発性および/または熱分解に問題があるかどうかを決定され得た。その重量損失データを以下の表17に示した。

【0092】

【表24】

電率(dielectric constant))および誘電正接(dissipation factor) (誘電正接(loss tangent))をASTM D150 ミクロメーター・エレクトロードス(Micrometer Electrodes)を用いて1 KHzおよび1 MHzの周波数で測定した。誘電正接の測定にはホイールを用いないが、誘電率の測定にロールオン(rolled-on)ホイールを用いた。データは表18に示した。

【0095】

【表25】

表 1 8

難燃剤の誘電率への影響

試料	樹脂	難燃剤	周波数	誘電率	損失正接	損失率
1	PR500	標準	1 KHz	4.123	0.002	0.01
4*	PR500	1c	1 KHz	3.934	0.005	0.019
17	FEP-CAF	標準	1 KHz	3.885	0.0054	---
18*	FEP-CAF	1a	1 KHz	3.71	0.0061	---
51 ¹	AroCy B10	標準	1 KHz	3.077	0.0084	---
52* ¹	AroCy B10	1a	1 KHz	3.059	0.0078	---
1	PR500	標準	1 MHz	3.858	0.028	0.101
4*	PR500	1c	1 MHz	3.804	0.021	0.077
17	FEP-CAF	標準	1 MHz	3.65	0.0272	---
18*	FEP-CAF	1a	1 MHz	3.516	0.0217	---
51 ¹	AroCy B10	標準	1 MHz	2.946	0.0107	---
52* ¹	AroCy B10	1a	1 MHz	2.921	0.0094	---

* 本発明の試料

¹試料51および52は、チバ・ガイギー(Ciba-Geigy)から市販のAroCy™B30の代わり
にAroCy™B10シアネートエステルを用いた以外は、それぞれ試料38および41と同
様の方法を用いて調製した。

【0096】これらのデータから、非官能基性シクロホスファゼン難燃添加剤は、エポキシまたはシアネートエステル熱硬化性樹脂の誘電性能に悪影響を与えないことが明らかとなった。

【0097】実施例20：樹脂T_gを維持するアリールオキシシクロホスファゼン難燃剤

化学式1の構造1aに示したタイプの非官能基性アリールオキシシクロホスファゼン難燃剤の導入により、PR 500樹脂のT_gの20%低下となった。ほとんどの場合、このT_gの低下はなお合格限界内であった。しかし、その他のシクロホスファゼン構造がこの種のT_g低下を防止することが見い出された。化学式1に構造1bまたは1eとし*

20*で示したタイプの非相溶性アリールオキシシクロホスファゼン、または化学式6に構造6aまたは6bとして示したタイプのアリールオキシビシクロホスファゼン類のいずれかの導入によって、または化学式1に構造1aおよび1eとして示したタイプのアリールオキシシクロホスファゼン類の混合によって、PR 500樹脂のT_gを保持し得る。これらは、表19に示されたT_gに影響を与えた。T_gは実施例2と同様に測定した。表19で用いた「相溶性」の語により、その試料の硬化後に、不均質部の目視検査を表す。

【0098】

【表26】

表 1 9

非官能基性アリールオキシシクロホスファゼンの
PR 500樹脂系のT_gへの影響

試料	難燃剤構造	難燃剤(重量%)	相溶性	T _g (°C, TMA)	% T _g 損失
1	なし-標準	0	n/a	196	0.0
2*	1a	15	有	153	-21.9
3*	1b	15	無	182	-7.1
9*	2c	15	無	191	-2.6
12*	6a	15	有	174	-11.2
13*	6b	15	有	173	-11.7
ブレンド 1a/1e ¹	1a/1e	15	無	173	-11.7

¹試料を、その他のPR 500樹脂配合(実施例2参照)に対して記載したように調製した。しかし、その難燃剤(FR)は非官能基性アリールオキシシクロホスファゼン難燃剤1aおよび1eの等量混合物から成り、FR混合物の総含量はその配合物の総重量の15%であった。

* 本発明の試料

【0099】これらのデータから、硬化後に相分離し得るシクロホスファゼン構造を選択することにより、その

50 樹脂のT_gを保持し得ることが見い出された。更に、硬質非官能基性シクロホスファゼン、例えば化学式6に示

されたタイプのビシクロホスファゼン類を、その樹脂のT_gを保持するのに用いてもよい。

【0100】実施例21：2成分エポキシ構造接着剤への不活性シクロホスファゼン類の使用

2成分エポキシ構造接着剤を、非官能基性シクロホスフ*

*ァゼン難燃剤を用いて、および用いずに調製した。接着剤は、表20に重量部で示されたベース成分および硬化剤成分から成った。

【0101】

【表27】

表20

2成分構造接着剤配合物

	試料53	試料54
接着剤ベース		
EPON [®] 828エポキシ	99	99
グリシドキシプロピルトリメトキシシラン	1	1
ヘキサフェノキシシクロホスファゼン(式1、構造1a)	—	15
接着剤硬化剤		
ヘンケル・キャプキュア		
(Henkel Capcure [™]) 3-800	83	83
ヘンケル・キャプキュア 40HV	17	17
ヘキサフェノキシシクロホスファゼン(式1、構造1a)	—	15

【0102】その組成物の接着剤ベース部を、表示した量の結晶性固形シクロホスファゼンを液状EPON[®] 828エポキシ樹脂と混合することにより調製した。続いて、その混合材料をガラス製ジャー(jar)中で、シクロホスファゼンが完全に液状化するまで、約120°Cに加熱した。その高温混合物を、シクロホスファゼンおよびエポキシ樹脂混合物が均質になるまで、ジャーに渦を巻かせることにより攪拌した。その接着剤ベースの他の成分を要すれば、室温まで冷却後、そのシクロホスファゼン-エポキシ混合物に加えた。同様に、その接着剤硬化剤を、表20に示されたシクロホスファゼンおよび/またはメルカプタン硬化剤成分を120°Cで熔融混合し、次いでその混合物を室温まで冷却することにより調製した。

【0103】ベース組成物および硬化剤組成物を、体積で1:1混合し、3Mデュオパック(DuoPak[™])デュアル・シリンジおよび静電混合機の組合せを用いて、同時に計量分配した。寸法5.0" L×1.0" W×0.125" (12.5cm×2.5cm×0.31cm)を有する各接着剤配合物(試料53および54)の3つの長方形のブラックを、混合接着剤をポリテ*

※トラフルオロエチレン(PTFE)からミリングした流し込み型に計量分配し、試験前に実験室周囲条件下で7日間硬化することにより作製した。そのブラックを3本の等間隔の0.020" (0.508mm)厚の鋼線の水平位置に吊るして燃焼試験を行った。燃焼試験を実験室フード内でサッシを閉めてファンを止めて行い、漂遊ドラフトを最少にした。天然ガス炎をバーナーの空気入口を閉じて1.0" (2.5cm)高さの黄色炎が得られるように調節し、次いで、同じ高さの青色炎が得られるまで空気入口を開けることにより、バーナー炎高さを設定した。バーナー炎を試験片の一端に10秒間接触させ、引き離す。炎を取り除いた後の燃焼時間、接着剤の燃焼による炎の定性強度、および炎の先端がブラックの末端から1.0" (2.5cm)移動するのに必要な時間を記録した。試料が自己消火しない場合、最大90秒間燃焼させた。水平燃焼試験を、各試料に対して3回行い、その結果を表21に示した。

【0104】

【表28】

表21

水平燃焼試験結果

試料	燃焼時間	強度	1.0"燃焼するまでの時間
53	自己消火せず**	高	60秒
53	自己消火せず**	高	90秒
53	自己消火せず**	高	55秒
54*	50秒で自己消火	低	NA、燃焼<0.15" (0.32cm)
54*	50秒で自己消火	低	NA、燃焼<0.15" (0.32cm)
54*	50秒で自己消火	低	NA、燃焼<0.15" (0.32cm)

* 本発明の試料

**実験室フードが煙およびすすで充満したため、90秒で試料を水で消火した。

NA=試料が1.0"燃焼しなかったため不可

【0105】表21に示した水平燃焼試験結果は、非官能基性シクロホスファゼンが2成分エポキシ構造接着剤に

難燃性を付与することを示した。

【0106】グリシドキシプロピルトリメトキシシラン

1部の代わりにEPONTM 828エポキシ樹脂1部を用いた以外は、表20に示したものと同様の配合物を、重ね剪断(lap shear)および剥離試験に用いた。これらの配合物を、表22で試料55および56として識別した。重ね剪断試験片を、各混合エポキシ組成物(前記と同一方法を用いて調製した)をアセトンで拭いた0.60"(1.5cm)厚さ、1"×4"(2.5×10.2cm)アルミニウム合金クーポン(アルコア(Arcoa)6111)上に塗布することにより作製した。呼称直径0.010"(0.025cm)を有するガラスビーズ約1重量%を塗布前に接着剤と混合することにより、接着剤層厚さを制御した。室温で約18時間後、その接着剤層を250°F(120°C)で30分間ポストキュアした。室温まで冷却後、その接着剤層の重ね剪断強さを、ASTM D1002-72に従って、インストロン(Instron)引張試験機によりクロスヘッドスピード0.5"/分(0.125cm/分)で測定した。結果を、表示した試料数の平均として表22に示した。

【0107】

【表29】表22

エポキシ接着剤の平均重ね剪断値

試料	平均重ね剪断値	試料数
55	1996psi (13.8MPa)	3
56*	2126psi (14.7MPa)	4

*

表23

エポキシ接着剤の平均剥離強度値

試料	平均剥離強度値	試料数	注釈
55	14ポンド/インチ幅 (24.5N/cm)	4	脆性破壊
56*	43.8ポンド/インチ幅 (84.5N/cm)	4	延性破壊

* 本発明の試料

【0111】脆性破壊は、接着剤が剥離試験中に樹脂内での突発的破壊を示すことを表す。延性破壊は、接着剤が剥離試験中に樹脂の連続的降伏破壊を示すことを表す。一般に、剥離または層剥離モードでの構造接着剤の延性破壊は、好ましい破壊モードであり、その接着剤の破壊靱性の測定として解釈されてもよい。表23の結果からわかるように、接着剤の剥離強さおよび破壊モードは共に、シクロホスファゼン難燃剤の添加により改善された。更に、非官能基性難燃剤のエポキシマトリックス外へのマイグレーションを有する試験片上に明白な形跡はなかった。

【0112】実施例#22：難燃性相乗剤と組合せた不活性シクロホスファゼンの使用

熱硬化性エポキシ樹脂組成物57、58、59、60および61を調製して、他の非ハロゲン化難燃剤およびハロゲンを含有しない硬化剤と組合せた非官能基性シクロホスファゼン難燃剤の付加的効果または相乗効果を評価した。組成物をシクロホスファゼン相乗剤と組合せておよび組合

* 本発明の試料

【0108】試料55(難燃剤なし)および56の重ね剪断結果により、シクロホスファゼン難燃剤の添加は、初期接着剤剪断強度に本質的には影響を与えないことを示している。

【0109】T-剥離試験片を8.0"L×1.0"×0.042"T(20.3cm×2.5cm×0.11cm)アルミニウム合金(アルコア(Arcoa)2008-T4)ストリップを用いて作製し、そのストリップは使用前にアセトンで拭いた。その接着剤を混合して、約6"(15.2cm)のクーポンに塗布した。呼称直径0.010"(0.25mm)を有するガラスビーズ約1重量%を塗布前に接着剤と混合することにより、接着剤層厚さを制御した。2枚の接着剤含有ストリップの接着剤側を結合クリップを用いて、室温で約18時間共に圧縮した。この後、その接着剤層を250°F(120°C)で30分間ポストキュアし、室温まで冷却後、試験した。接着剤層を、ASTM D1876-72に従って、インストロン(Instron)引張試験機によりクロスヘッドスピード10.0"/分(25.4cm/分)で測定した。表23に示した結果は、表に示した試料数の保持した剥離荷重の平均である。

【0110】

【表30】

*

表23

エポキシ接着剤の平均剥離強度値

試料	平均剥離強度値	試料数	注釈
55	14ポンド/インチ幅 (24.5N/cm)	4	脆性破壊
56*	43.8ポンド/インチ幅 (84.5N/cm)	4	延性破壊

* 本発明の試料

せずに調製し、難燃剤挙動を評価した。

【0113】組成物57は、シクロホスファゼン難燃剤(化学式1、構造1a)を有し、他の付加的難燃剤を有さないエポキシ樹脂(EPONTM 828)を含有した。組成物58は、組成物57と同様の成分を含有し、更に実施例7で前述のアラルダイト(AralditeTM)PT 810エポキシ樹脂を添加した。組成物59は、粒状メラミンイソシアヌレート(アルドリッチ・ケミカル(Aldrich Chemical)から市販)難燃剤を加えてヒュームドシリカを除いて、粒状メラミンイソシアヌレートにより付与された粘度増加に対抗した以外は、組成物57と同様の成分を含有した。組成物60および61は、AroCyTM L10シアネートエステルを更に加えて、ヒュームドシリカを除いた以外は、組成物57と同様の成分を含有した。用いた配合を、重量部で表した量と共に表24に示した。

【0114】

【表31】

表 2 4

シクロホスファゼン難燃剤および相乗剤を用いて改質したエポキシ配合物

	組成				
	57*	58*	58*	60*	61*
EPON™ 828 エポキシ	50	40	50	40	40
PT-810 エポキシ樹脂	0	10	0	0	0
メラミンイソシアヌレート	0	0	10	0	0
OTBAF	37.7	44.0	37.7	30.1	30.1
シクロホスファゼン	16.0	17.1	18.9	16.7	16.7
ヒュームドシリカ	3.0	3.0	0	0	0
シアネートエステル(固形)	0	0	0	0	9.4
シアネートエステル(液状)	0	0	0	9.4	0

* 本発明の試料

【0115】組成物57を、表示した量の結晶性固形シクロホスファゼン(化学式1、構造1a)を液状EPON™ 828エポキシ樹脂と混合することにより調製した。その混合材料を約120℃に加熱して、全シクロホスファゼンが完全に液化化し、その混合物が均質になるまで攪拌した。次いで、粒状成分[OTBAF(実施例7に記載)およびヒュームドシリカ]をその高温樹脂-難燃剤混合物に加え、攪拌しながら分散させた。

【0116】組成物58を、固形エポキシ樹脂アラルダイト(Araldite™)PT 810を微粉末に粉碎し、それをEPON™ 828樹脂と約120℃で溶融混合することにより調製した。その溶融物に結晶性固形シクロホスファゼン(化学式1、構造1a)を加えた。ておよびを、シクロホスファゼンおよびエポキシ樹脂混合物が均質になるまで、ジャーに渦を巻かせることにより攪拌した。その接着剤ベースの他の成分を要すれば、室温まで冷却後、そのシクロホスファゼン-エポキシ混合物に加えた。同様に、その接着剤硬化剤を、表20に示されたシクロホスファゼンおよび/またはメルカプタン硬化剤成分を120℃で溶融混合し、次いでその混合物を室温まで冷却することにより調製した。その混合物を、シクロホスファゼンが完全に液化化し、その混合物が均質になるまで攪拌しながら約120℃に保持した。粒状成分、OTBAFおよびヒュームドシリカをその高温樹脂-難燃剤混合物に加え、攪拌しながら分散させた。

【0117】組成物59を、(1)微粉碎メラミンイソシアヌレート粒子を、OTBAFとの高温樹脂-シクロホスファゼン混合物に加え、攪拌しながら分散させ、(2)ヒュームドシリカをその配合物から除いた、以外は前述の組成物57と同様の方法を用いて調製した。

【0118】組成物60を、シクロホスファゼンの添加前に、液状AroCy™ L10シアネートエステルを室温でEPON™

828エポキシ樹脂に添加した以外は前述の組成物57と同様の方法を用いて調製した。更に、ヒュームドシリカをこの配合物から除いた。

【0119】組成物61を、(1)硬化シアネートエステル粒子を、OTBAFとの高温樹脂-シクロホスファゼン混合物に加え、攪拌しながら分散させ、(2)ヒュームドシリカをその配合物から除いた、以外は前述の組成物57と同様の方法を用いて調製した。そのシアネートエステル粒子を、非触媒化AroCy™ L10シアネートエステルを190℃で72時間予備硬化することにより調製した。凝固シアネートエステル樹脂をハンマーミルにより粉碎し、平均粒径10μmとした。

【0120】寸法12.5cmL×2.5cmW×0.31cmTを有する長方形のブラックを、各組成物をPTFEからミリングした流し込み型内で硬化することにより作製した。その硬化サイクルは、70℃で30分間保持、1℃/分で180℃まで昇温、180℃で2時間保持から成る。次いで、垂直位置に固定した脱型したブラックを用いて燃焼試験を行った。燃焼試験を実験室フード内でサッシを閉めてファンを止めて行い、漂遊ドラフトを最少にした。

【0121】天然ガス炎をバーナーの空気入口を閉じて2.5cm高さの黄色炎が得られるように調節し、次いで、同じ高さの青色炎が得られるまで空気入口を開けることにより、バーナー炎高さを設定した。バーナー炎を試験片の一端に10秒間接触させ、引き離す。炎を取り除いた後の燃焼時間を表示した。その試料が自己消火した後、第2回目の接触を行い、炎を取り除いた後の燃焼時間を表示した。これら配合物の垂直燃焼試験結果を表25に示し；配合物毎に2回行った。

【0122】

【表32】

表 2 5

垂直燃焼試験結果

試料	燃焼時間	
	第 1 回目(秒)	第 2 回目(秒)
57*	1 3	燃え尽きる 燃え尽きる
58*	3 1	3 6
59*	2 2	5 5
60*	1 1	1 3
61*	1 4	8 3

* 本発明の試料

【0123】表25の結果より、シクロホスファゼン難燃剤を有する、アラルダイト(Araldite™)PT810、メラミンシアヌレートまたはシアネートエステルいずれかを有することは、そのエポキシ組成物の難燃性を改善することを示した。このことは、特に第2回目の炎の接触に関して示されたデータにより明らかであり、それは顕著に改善された結果を、アラルダイト(Araldite™)PT810、メラミンシアヌレートまたはシアネートエステルのいずれかを有するシクロホスファゼンを含有する配合物に提供する。

【0124】また、その結果は、シアネートエステルを硬化樹脂としてのまたは未硬化樹脂としてのエポキシ樹脂系に加えてもよく、どちらの場合にも硬化熱硬化性樹脂系のシクロホスファゼン難燃剤の相乗剤として機能することを示している。

* 【図面の簡単な説明】

【図1】 レオメトリックス(Rheometrics)RDA-II™を用いて104℃で等温保持下で測定したエポキシ樹脂試料の粘度-時間曲線である。

【符号の説明】

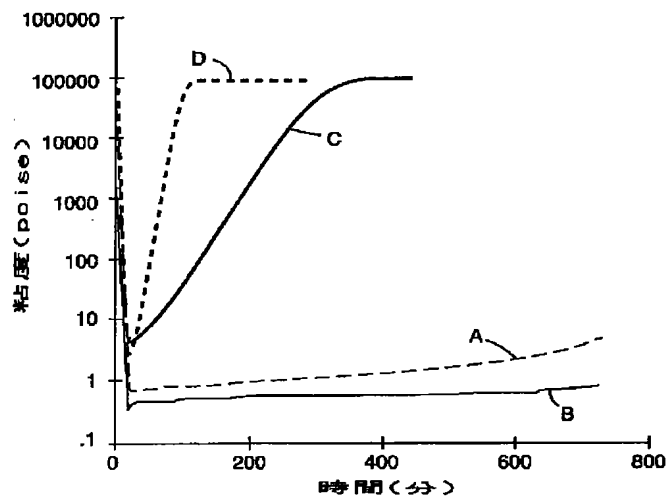
A … 難燃剤を含有しない未変性PR 500の粘度-時間曲線

B … ヘキサフェノキシシクロトリホスファゼン15%を有するPR 500の粘度-時間曲線

C … トリス(フェノキシ)、トリス(4-アミノフェノキシ)シクロトリホスファゼン15%を含有するPR 500の粘度-時間曲線

D … トリス(フェノキシ)トリス(4-ヒドロキシフェノキシ)シクロトリホスファゼン15%を含有するPR 500の粘度-時間曲線

【図1】



フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	片内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 101/00	L S Y		C 0 8 L 101/00	L S Y
C 0 9 K 21/06			C 0 9 K 21/06	
(72)発明者	ウィリアム・ジョン・シュルツ		(72)発明者	ロバート・デニス・ウェイド
	アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター（番地の表示なし）			アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター（番地の表示なし）
(72)発明者	デニス・チュー・ンゴー		(72)発明者	ヴァレリー・マリー・ボール・ジュバン
	アメリカ合衆国55144-1000ミネソタ州セント・ポール、スリーエム・センター（番地の表示なし）			ベドレッティ
				フランス、リュエイユ・マルメゾン・セデックス、テクニカル・センター（番地の表示なし） スリーエム・フランス内